

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/087262 A1

- (51) 国際特許分類: C10B 57/06 邦 (YATA, Shizukuni) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県 加古郡 播磨町宮西 2 丁目 6 番 1 3 号 Hyogo (JP). 田尻 博幸 (TAJIRI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒636-0022 奈良県 北葛城郡 王寺町明神 1 丁目 8 番 2 3 号 Nara (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03294
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 19 日 (19.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-114228 2002 年 4 月 17 日 (17.04.2002) JP 特願2002-114232 2002 年 4 月 17 日 (17.04.2002) JP
- (31) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町 四丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐竹 久史 (SA-TAKE, Hisashi) [JP/JP]; 〒520-0533 滋賀県 滋賀郡 志賀町小野朝日 2 丁目 1 番 11 号 Shiga (JP). 矢田 静
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACTIVE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 活性多環芳香族系炭化水素材料及びその製造方法

(57) Abstract: An active polycyclic aromatic hydrocarbon material, which is produced by subjecting a coal-based raw material having an oxygen concentration of 25 to 50 % to a heat treatment in an inert gas atmosphere and has the following characteristics: (a) a H/C ratio (a ratio the content of hydrogen atoms to that of carbon atoms) of 0.05 to 0.5, and (b) a specific surface area value according to the BET method of 1000 to 3000 m<sup>2</sup>/g; and a method for producing the hydrocarbon material. The hydrocarbon material can be produced by subjecting a raw material containing an inexpensive coal as a main component to a heat treatment, and also can provide an electrode exhibiting enhanced capability for ion adsorption per unit weight and/or unit volume.

(57) 要約: 本発明は、安価な石炭を主成分とした原料を熱処理することにより得られる、電極の単位重量当たりのイオン吸着能及び/又は電極単位体積当たりのイオン吸着能の高い活性多環芳香族系炭化水素材料、並びにその製法を提供する。本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は、酸素濃度が 25～50% の石炭系原料を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより得られ、下記の特性を有している。(a) H/C 比 (水素原子と炭素原子の含有比) が 0.05～0.5、(b) BET 法による比表面積値が 1000～3000 m<sup>2</sup>/g

WO 03/087262 A1

## 明 細 書

## 活性多環芳香族系炭化水素材料及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、電気伝導性を有する活性多環芳香族系炭化水素材料に関する。

背景技術

10 高分子材料は、成形性、軽量性および量産性等において優れた特性を有している。特にエレクトロニクス産業を代表とする多くの産業分野においては、これらの特性に加えて、電氣的に半導電性あるいは伝導性を有する有機高分子系材料が求められている。

15 特に、電気伝導度が半導体あるいは伝導体領域にある有機高分子系半導体だけでなく、シリコン、ゲルマニウムなどのように、 $n$ 型あるいは $p$ 型半導体としての性質を有し、それらの $p-n$ 接合などを利用したダイオードや太陽電池などへの応用が可能である有機高分子系半導体が求められている。 $n$ 型あるいは $p$ 型半導体としての性質を持つ有機高分子系材料としては、ポリアセチレン、ポリフェニレンなどが知られている。

20 例えば、「合成金属」化学増刊 87、1980 年発行、15-28 頁には、アセチレンを重合して直接フィルム状のポリアセチレンを得た後、これに電子供与性ドーピング剤あるいは電子受容性ドーピング剤をドーピングすることにより大幅に電気伝導度を増加させた $p$ 型あるいは $n$ 型の半導体を得る手法が開示されている。しかしながら、ポリアセチレンは酸素によって酸化されやすいので実用性に極めて乏しい。

25 また、ポリフェニレンは、ポリアセチレンとは異なり、比較的酸化安定性には優れている。しかしながら、ポリフェニレンはフェニレン骨格が線上に単結合を形成しており炭素原子間の共役系が小さいため、ドーピング剤をドーピングすることによって達成される電子伝導度に限界があると考えられる。また、ドーピング剤による不純物制御にも限界があると考えられている。

- そこで、半導体ないし伝導体の電気伝導性、優れた物理的性質を有し、かつ優れた酸化安定性を有する電気伝導性有機高分子材料が開発された（特公平6-43545号公報）。この材料は、多環芳香族系炭化水素材料（低温処理炭素材料、あるいはポリアセン系有機半導体と一般に呼ばれている）であり、現在、半導体材料として製造され広く応用されている。ポリアセン系有機半導体は、耐酸化性、耐薬品性、耐熱性等の安定性に優れ、反応条件を選択することにより幅広い導電率が得られ、多くの導電性高分子（ポリアニリン、ポリピロール等）では困難であったp型（負イオン）、n型（陽イオン）の両ドーピングが可能である、などの多くの利点を有している。
- 10      ポリアセン系有機半導体は、1次元グラファイトの切端が3次元網目状に発達してできた分子レベルの隙間を有した高次構造を持つ。このため、活性炭に比べてイオン吸着能が強く、迅速に大量のドーパントを蓄えることができる。また、ドーパントの出し入れに際しても材料の体積変化が少なく非常に安定であるため、電気二重層キャパシタ材料としても注目を集めている。また、この材料は、重金
- 15      属を全く含まないので、環境にやさしい安全な高信頼性材料である。
- しかし、上記公知のポリアセン系有機半導体は、単位重量当たりのイオン吸着能が不十分であるとともに、電気二重層キャパシタ用電極材料とした場合には、電極の単位体積当たりのイオン吸着能が不十分であるという問題点がある。さらには、原料にフェノール樹脂を使用しているために、原料コストが高価になってしま
- 20      うという問題点もある。
- そのため、電極の単位重量当たりのイオン吸着能及び／又は単位体積当たりのイオン吸着能が高く、かつ安価な原料で製造が容易な活性多環芳香族系炭化水素材料が希求されている。

#### 発明の開示

本発明は、安価な石炭を主成分とした原料を熱処理することにより得られる、電極の単位重量当たりのイオン吸着能及び／又は電極単位体積当たりのイオン吸着能の高い活性多環芳香族系炭化水素材料、及びその製法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、上記活性多環芳香族系炭化水素材料を用いた電極やキ

ヤバシタを提供することを目的とする。

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行なった結果、石炭を主成分とする石炭系原料を特定条件下で処理することにより、特定の物性を有する活性多環芳香族系炭化水素材料を製造しうることを見出し、さらに研究を行うことにより、上記目的を達成しうる本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記の活性多環芳香族系炭化水素材料等を提供する。

1. 酸素濃度が25～50%の石炭系原料を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより得られる、下記の特性を有する活性多環芳香族系炭化水素材料：
  - (a) H/C 比（水素原子と炭素原子の含有比）が0.05～0.5、
  - 10 (b) BET 法による比表面積値が1000～3000m<sup>2</sup>/g。
2. 前記(b) BET 法による比表面積値が1500～3000m<sup>2</sup>/gである上記1に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
3. 酸素濃度が25～50%の石炭系原料が、石炭の酸素架橋反応により得られる石炭系原料である上記1又は2に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
- 15 4. 石炭が、褐炭又は亜炭である上記3に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
5. 前記石炭系原料を熱反応助剤と共に熱処理することを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
6. 熱反応助剤が、塩化亜鉛、磷酸、塩化カルシウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つである上記5に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
- 20 7. 熱反応助剤の配合量が、石炭系原料の100重量部に対して30～800重量部である上記5に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
8. 酸素濃度が25～50%の石炭系原料を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより得られる、下記の特性を有する上記1に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料：
  - (a) H/C 比（水素原子と炭素原子の含有比）が0.05～0.5、
  - (b) BET 法による比表面積値が1000～2000m<sup>2</sup>/g、
  - 25 (c) BJH 法によるメソ孔容積が0.02～0.2ml/g、

(d) MP 法による全細孔容積が 0.3~1.0ml/g。

9. 酸素濃度が 25~50% の石炭系原料が、石炭の酸素架橋反応により得られる石炭系原料である請求の範囲第 8 に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。

10. 石炭が褐炭又は亜炭である上記 8 又は 9 に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。

11. 前記石炭系原料を熱反応助剤と共に熱処理することを特徴とする上記 8 ~ 10 のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材料

12. 熱反応助剤が、塩化亜鉛、燐酸、塩化カルシウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 つである上記 11 に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。

13. 熱反応助剤の配合量が、石炭系原料の 100 重量部に対して 50~200 重量部である上記 11 に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。

14. 下記の工程からなる活性多環芳香族系炭化水素材料の製造方法：

(i) 石炭を酸素架橋反応に付して酸素濃度が 25~50% の石炭系原料を得る工程、及び

(ii) 酸素濃度が 25~50% の石炭系原料を、熱反応助剤と共に不活性ガス雰囲気下で熱処理する工程。

15. 上記 1~13 のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材料を含有する電極。

16. 上記 1~13 のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材料、カーボンブラック、及びバインダーを含有する電極。

17. 上記 1~13 のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材料、カーボンブラック、及びバインダーを混合した後、その混合物を成形することを特徴とする電極の製法。

18. 上記 17 に記載の製法により得られる電極。

19. 上記 15 又は 16 に記載の電極を含有するキャパシタ。

20. 上記 15 又は 16 に記載の電極、集電体、セパレータ、及び電解液を含有するキャパシタ。

本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料

本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は下記の特性を備えている。

- すなわち、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料における水素原子と炭素原子の含有比（以下、「 $H/C$  比」と呼ぶ）は、0.05～0.5 程度であり、好ましくは
- 5 0.1～0.3 程度であり、より好ましくは0.15～0.3 程度である。 $H/C$  比が高すぎる場合には、十分に多環芳香族系共役構造が発達していないので、所定の電気伝導度が得られないため、十分な単位重量当たりのイオン吸着能が発揮されない。一方、 $H/C$  比が低すぎる場合には、炭素化が進行しすぎて通常の活性炭となり、やはり十分な単位重量当たりのイオン吸着能が得られない。なお、 $H/C$  比は、元素
- 10 分析機により測定される。

- 本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料の1つの態様（以下、「材料A」と呼ぶ）は、 $H/C$  比が上記の範囲にある条件下において、BET 法による比表面積値が、1000～3000 $m^2/g$  程度である。比表面積値は、好ましくは1500～3000 $m^2/g$  程度であり、
- 15 より好ましくは1700～2800 $m^2/g$  程度である。比表面積値が大きすぎる場合には、かさ密度が低下して単位体積当たりのイオン吸着量（比容量）が低下する傾向にあるため好ましくない。

- すなわち、本発明の材料Aは、上述の $H/C$  比と BET 法による比表面積とが同時に特定の数値を充足していることに特徴を有しており、この特徴を有する活性多環芳香族系炭化水素材料を電極として用いた場合、電極単位重量当たり十分なイ
- 20 オン吸着量を得ることができる。

- また、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料の他の態様（以下、「材料B」と呼ぶ）は、 $H/C$  比が上記の範囲にある条件下において、BET 法による比表面積値が、1000～2000 $m^2/g$  程度である。BET 法による比表面積値は、好ましくは1100～1800 $m^2/g$  程度、より好ましくは1200～1600 $m^2/g$  程度である。比表面積値が大き
- 25 すぎる場合には、かさ密度が低下して単位体積当たりのイオン吸着量（比容量）が低下する傾向にあるため好ましくない。

加えて、本発明の材料Bは、BJH 法によるメソ孔容積が、0.02～0.2 $ml/g$  程度、好ましくは0.02～0.1 $ml/g$  程度である。メソ孔容積が小さすぎる場合、細孔ができておらず、単位重量当たりのイオン吸着能が低下し、大きすぎる場合は、単位

- 重量当たりのイオン吸着能は大きいものの、密度が低下し、単位体積当たりのイオン吸着量が低下するために好ましくない。なお、BJH 法とは、バレット (Barrett)、ジョイナー (Joyner)、ハレンダ (Halenda) らによって提唱された、メソ孔の分布を求める方法である (E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373, (1951))。

- さらに、本発明の材料Bは、MP 法による全細孔容積が、0.3~1.0ml/g 程度、好ましくは0.4~0.8ml/g 程度である。全細孔容積が低すぎる場合には、イオン吸着サイトとなるマイクロ孔が少なくなるので、十分な単位体積当たりのイオン吸着量が得られない。なお、MP 法とは、「t-プロット法」(B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4, 319 (1965))を用いて、マイクロ孔容積、マイクロ孔面積、及びマイクロ孔の分布を求める方法であり、エム・ミカイル(M. Mikhail)、ブルナウアー (Brunauer)、ボードー (Bodor) らにより考案された方法である (R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968))。
- すなわち、本発明の材料Bは、上述のH/C比、BET 法による比表面積、BJH 法によるメソ孔容積、及びMP 法による全細孔容積とが同時に特定の数値を充足していることに特徴を有しており、この特徴を有する活性多環芳香族系炭化水素材料を電極として用いた場合、電極単位重量当たり十分なイオン吸着量を得ることができると共に、電極単位体積当たり十分なイオン吸着量を得ることもできる。

#### 本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料の製法

- 本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料(上記の材料A及び材料Bを含む)は、石炭系原料を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより製造することができる。
- 石炭系原料としては、例えば、瀝青炭、褐炭、亜炭、草炭などが挙げられる。
- これらは、単独で使用してよく、あるいは2種以上の混合物を使用してもよい。本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料が所望の特性を有するためには、酸素原子及び水素原子を多く含有しているものが好ましい。特に、石炭系原料としては、酸素濃度が25~50%程度の石炭系原料が好ましい。ここで、酸素濃度とは、元素分析により測定した、石炭系原料中の酸素原子の重量% (重量含有率)をいう。

- 一般に、石炭の分類には石炭化度（例えば、炭素含有量に基づいたもの）が用いられる。例えば、亜炭や褐炭では約 78% 以下、瀝青炭では 78~90%、無煙炭では約 90% 以上の炭素含有量を有している。石炭化度の低い石炭ほど水素及び酸素の比率が高く、特に酸素の比率が高くなる。亜炭や褐炭では酸素濃度は約 20% 以上と高く、瀝青炭で 7~20%、無煙炭では約 7% 以下である。従って、石炭系原料としては、褐炭、亜炭が好ましい。
- 5

- 本発明の製法で用いる石炭系原料は、上記のような石炭を用いることもできるが、あらかじめ石炭に酸素架橋反応を行って酸素濃度を 25~50% 程度にした石炭系原料を使用することが好ましい。特に、酸素架橋反応に用いる石炭としては、
- 10
- 酸素濃度を高くしやすい石炭化度の低い石炭である褐炭や亜炭が好ましい。

本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は、例えば、以下のような過程を経て製造される。

#### (1) 石炭の酸素架橋反応工程

- 15
- 石炭の酸素架橋反応の方法としては、例えば、石炭を空气中で加熱する方法、石炭と硝酸、硫酸などの酸性液体とを接触させる方法等の各種の方法が挙げられる。用いる石炭は、酸素架橋がされやすい大きい表面積をもつ粉末状のものが好ましい。

- 石炭を空气中で加熱する方法の場合、加熱温度は、例えば、100~350℃程度であればよく、好ましくは 150~300℃程度であればよい。圧力は、通常、常圧程度であればよい。加熱時間は、例えば、1~30 時間程度でよい。より具体的には、例えば、石炭粉末を室温から 150~300℃程度まで 0.5~10 時間程度かけて昇温し、同温度で 1~20 時間程度保持した後、室温まで冷却すればよい。
- 20

- 石炭と硝酸、硫酸などの酸性液体とを接触させる方法は、公知の方法を用いて行えばよい。
- 25

酸素架橋処理後の石炭系原料の酸素濃度は、好ましくは 25~50% であり、より好ましくは 30~48% である。酸素濃度が 25% 未満では、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料において所望の性能が得られ難い。



## (2) 石炭系原料の調整

上記の酸素架橋反応後の石炭系原料は、そのまま(3)の熱処理工程に供することもできるが、大きい比表面積が得られにくいいため、石炭系原料に熱反応助剤を加え均一に混合してから熱処理工程に供するのが好ましい。ここで、熱反応助剤とは、酸素架橋反応後の石炭系原料に作用して該石炭系原料表面に孔を形成することにより、石炭系原料の比表面積を増大させる働きを有しているものをいう。

熱反応助剤としては、例えば、塩化亜鉛、磷酸、塩化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩が挙げられ、このうちから選ばれる少なくとも1つを選択することができる。中でも塩化亜鉛を用いることが好ましい。熱反応助剤の配合量は、石炭系原料の種類、無機塩の種類等によって異なるが、材料A及び材料B共に、酸素架橋処理石炭の100重量部に対して、30~800重量部程度であり、好ましくは50~500重量部程度である。特に、材料Bの場合は、酸素架橋処理石炭の100重量部に対して、50~200重量部程度であり、好ましくは50~180重量部程度である。

石炭系原料と熱反応助剤の混合の方法としては、両者が均一に混合される方法であればよく、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダー等を用いる方法が挙げられる。

なお、上記ので得られた石炭系原料と熱反応助剤との混合物からなる原材料(この混合物を「原料混合物」という。以下同じ)の取り扱いを容易にするために、原料混合物をフィルム状、板状、チップ状などの所定形状に成形しても良い。

成形を行なう場合には、必要に応じ、成形性を改善するための成形助剤をさらに混合することができる。成形助剤としては、特に限定はなく、公知の成形助剤を用いることができる。

原料混合物をそのままプレス成形する場合には、例えば、セルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)等の結着性を有する成形助剤を使用することができる。セルロースを成形助剤として使用する場合の添加量は、原料混合物の主成分である石炭100重量部に対して、通常5~50重量部程度であり、より好ましくは10~40重量部程度である。

また、加熱成形を行なう場合は、例えば、フェノール樹脂(例えば、レゾール、

- ノボラック等)などの熱硬化性樹脂を成形助剤として使用することもできる。上記熱硬化性樹脂を成形助剤として使用する場合の添加量は、原料混合物の主成分である石炭 100 重量部に対して、通常 5~50 重量部程度であり、より好ましくは 10~40 重量部程度である。また、熱硬化性樹脂を成形助剤に用いる場合には、50
- 5 ~250℃程度 (より好ましくは 100~200℃程度) の温度で 1~120 分程度 (より好ましくは 5~60 分程度) 加熱することにより、硬化成形することも可能である。

### (3) 熱処理工程

- 上記で得られた原料混合物又はその成形物を熱処理することにより、本発明の
- 10 活性多環芳香族系炭化水素材料を得ることができる。

- 原料混合物又はその成形物の熱処理は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行われる。高温で熱処理するため、酸素等の助燃性気体や可燃性気体が混入していると成形物が燃焼してしまうからである。熱処理の圧力は、特に限定はないが、通常、常圧程度であればよい。熱処理の温度は、原料混合物の組成、他の
- 15 熱処理条件 (昇温速度、熱処理時間等) に応じて適宜決定されるが、通常 500~700℃程度の範囲内であればよく、520~700℃程度が好ましい。特に、適切な H/C 比を得るため、ピーク温度を 550~700℃にすることがより好ましい。また、昇温速度は、例えば、通常 10~250℃/時間程度であり、20~200℃/時間程度にすることが好ましい。

20

### (4) 洗浄・乾燥工程

- 上記で得られた熱反応処理物を洗浄剤で洗浄して、熱反応物中に含まれている無機塩を除去する。洗浄剤としては、無機塩を除去しうる限り、特に限定されないが、例えば、水、希塩酸等が挙げられる。希塩酸を使用する場合には、最終的
- 25 に水によりさらに洗浄して、塩酸を除去することが好ましい。

次いで、洗浄物を乾燥することにより、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料が得られる。乾燥方法としては、特に限定はなく、公知の乾燥方法を用いればよい。

本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料を用いた電極

上記で得られる本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は、電極単位重量当たりのイオン吸着能が公知のポリアセン系有機半導体より大きく、キャパシタなどにおける電極用材料として用いることができる。

5

## (I) 電極

本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料を電極用材料として用いて電極を製造することができる

- 例えば、活性多環芳香族系炭化水素材料を粉砕し、その粉砕物、カーボンブラ  
10 ック及びバインダーを混合した後、その混合物を成形することにより電極を製造  
することができる。

活性多環芳香族系炭化水素材料の粉砕方法は、特に限定はなく、公知の方法を  
用いればよい。例えば、ボールミル、ジェットミル等を用いた粉砕方法等が挙げ  
られる。

- 15 用いるカーボンブラックの平均粒子径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であればよい。平均  
粒子径の測定方法は、水中にカーボンブラックを均一分散させ、レーザーによる  
粒子径分布測定法を用いる。カーボンブラックの使用量は、例えば、活性多環芳  
香族系炭化水素材料の粉砕物 100 重量部に対し  $0.5 \sim 30$  重量部程度、好ましくは  
 $1 \sim 20$  重量部程度でよい。

- 20 バインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、スチレンブ  
タジエンゴム (SBR)、ポリ弗化ビニリデン (PVDF) 等が挙げられ、ポリテトラフ  
ルオロエチレン樹脂が好ましい。バインダーは、成形性を容易にするため、粉末  
状のものが好ましい。バインダーの使用量は、例えば、活性多環芳香族系炭化水  
素材料の粉砕物 100 重量部に対し  $1 \sim 30$  重量部程度でよい。

- 25 活性多環芳香族系炭化水素材料の粉砕物、カーボンブラック及びバインダーの  
混合方法は、特に限定はなく公知の混合方法を用いればよいが、例えば、通常の  
ミキサー、ニーダー等を用いる方法が挙げられる。

得られる混合物の成形方法は、例えば、プレス成形、押し出し成形等が挙げら  
れる。特に、プレス成形が好ましい。

電極の厚さは、その電極の用途に応じて適宜選択することができる。

## (2) キャパシタ

上記(1)で得られる電極を用いてキャパシタを製造することができる。

- 5     例えば、上記(1)で得られる電極を乾燥し、正極及び負極とした後、セパレータ、電解液を加えてキャパシタを製造することができる。

電極の形状は、使用目的に応じ適宜選択することができるが、シート状のものが好ましい。電極の乾燥は、十分に水分を除去できればよく、通常 70～280℃程度で、10 時間程度乾燥すればよい。乾燥後の電極を正極及び負極とする。

- 10     集電体としては、例えば、ステンレスメッシュ、アルミニウム等が挙げられるが、中でもステンレスメッシュのものが好ましい。集電体の厚さは、例えば、0.02～0.5mm 程度であればよい。

- セパレータの構成は、特に限定されるものではないが、単層又は複層のセパレータを用いることができる。また、セパレータの材質も、特に限定されるものではないが、例えば、電解コンデンサー紙、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、クラフト紙、ガラス、セルローズ系材料等が挙げられ、電池の耐熱性、安全性設計に応じ適宜決定される。中でも、電解コンデンサー紙が好ましい。また、セパレータは十分に乾燥したものが好ましい。
- 15

- 電解液としては、例えば、公知のアンモニウム塩を含む非水系電解質を使用することができる。具体的には、トリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート ( $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ )、テトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレート ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) 等のアンモニウム塩を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、或いはこれら 2 種以上の混合溶媒等の有機溶媒に溶解したもの等が例示される。また、電解液の濃度は特に限定されるものではないが、一般的に 0.5mol/l から 2mol/l が実用的である。該電解液は当然のことながら、水分が 100ppm 以下のものを用いることが好ましい。
- 20
- 25

上記の電極、セパレータ、電解液を、例えば、ドライボックス中で組み立てる

ことによりキャパシタを得ることができる。

- このようにして得られるキャパシタにおいて、本発明の材料を用いた電極の単位重量当たりのイオン吸着量及び単位体積当たりのイオン吸着量（比容量）は、非常に良好なものとなる。例えば、材料Aを用いた電極では、その電極の単位重量当たりのイオン吸着量は、35～50F/g程度、好ましくは40～50F/g程度となる。
- また、材料Bを用いた電極では、その電極の単位重量当たりのイオン吸着量は、35～50F/g程度、好ましくは40～50F/g程度となり、その電極の単位体積当たりのイオン吸着量は、25～50F/cc程度、好ましくは26～50F/cc程度となる。なお、電極の単位重量当たりのイオン吸着量及び単位体積当たりのイオン吸着量（比容量）は、実施例の記載に従い測定した。

さらに本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は、水処理用吸着材、排煙用吸着材、脱臭用吸着剤などとしても好適に用いることができる。

## 15 発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を示し、本発明の特徴とするところをさらに明確にする。

### 実施例1

- まず、主原料である褐炭の酸素架橋処理を行なった。すなわち、褐炭（酸素濃度21.0%）の粉末を磁製の皿に入れ、小型円筒炉を用いて空気中で熱処理した。熱処理は、褐炭粉末を室温から250℃まで2時間かけて昇温し、同温度に7時間保持した後、室温まで冷却し、円筒炉から取り出した。酸素架橋処理した褐炭の元素分析を行ない、酸素濃度を求めた（測定装置：パーキンエルマー社製元素分析装置“PE2400 シリーズII、CHNS/O”）。酸素濃度は、34.5%であった。

- 25 酸素架橋処理した褐炭に、熱反応助剤の塩化亜鉛を加え混合した。混合比率は、酸素架橋処理した褐炭100重量部に対し、塩化亜鉛400重量部とした。これらに適量の水を加え、混合することにより、水性スラリー（固形分85重量%＋水分15重量%）を得た。

上記水性スラリーを黒鉛製の皿にいれ、小型円筒炉を用いて熱処理を行なった。

熱処理は窒素雰囲気下で、120℃/時間の昇温速度で600℃まで昇温を行ない、同温度で1時間保持し、炉中で自然冷却した後、炉から取り出した。

熱処理物を希塩酸で洗浄した後、pH値が約7となるまで蒸留水により洗浄した。この洗浄後の熱処理物を乾燥することにより、本発明の活性多環芳香族系炭

5 化水素材料を得た。

得られた活性多環芳香族系炭化水素材料の元素分析を行ない、H/C比を求めた(測定装置:パーキンエルマー社製元素分析装置“PE2400 シリーズII, CHNS/O”)。

また、窒素を吸着質とし等温線の測定を行ない(測定装置:ユアサイオニクス社製“NOVA1200”)、得られた等温線からBET法により比表面積値を求めた。

10 上記測定および計算による結果を後記表1に示す。

次いで、上記の活性多環芳香族系炭化水素材料を粉砕し、この粉末100重量部に対し、カーボンブラック10重量部と、バインダーとしてのポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末8重量部を混合した後、プレス成形することにより、厚さ0.5mmの電極を得た。

15 上記で得られたシート状電極を1.5cm×1.5cmにカットし、150℃で2時間乾燥した。得られた電極を正極および負極とし、集電体として厚さ0.2mmのステンレスメッシュを用い、セパレータとして十分に乾燥した電解コンデンサー紙を用い、電解液として、濃度1.5mol/lのトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート ( $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ ) /プロピレンカーボネート (PC) 溶液を用いて、ドライボ

20 ックス中でキャパシタを組み立てた。

得られたキャパシタを用いて単位重量当たりのイオン吸着量を求めた。イオン吸着量は、キャパシタの電気容量(F/g)として測定した。すなわち、キャパシタの最大充電電流を50mAに規制し、2.5Vで1時間充電した後、1mAの定電流にてキャパシタ電圧が0Vになるまで放電した。放電曲線の傾きから電気容量(F)を求め、

25 正極/負極の全重量と電気容量とから、電極の重量当たりの容量(F/g)を求め、この値をイオン吸着量とした。結果を表1に併せて示す。

## 実施例2

実施例1と同様に、褐炭の酸素架橋処理を行なった。処理条件は、空気中で褐

炭粉末を室温から 280℃まで 2 時間かけて昇温し、同温度に 7 時間保持した後、室温まで冷却し、円筒炉から取り出した。得られた酸素架橋処理した褐炭の元素分析を行ない、酸素濃度を求めた。酸素濃度は、33.2%であった。

- 酸素架橋処理した褐炭に熱反応助剤を加え、以後実施例 1 と同様にして、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料を得た。

得られた活性多環芳香族系炭化水素材料を用いて、実施例 1 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 1 に示す。

#### 10 実施例 3

実施例 1 と同様、褐炭の酸素架橋処理を行なった。処理条件は、空气中で室温から 230℃まで 2 時間かけて昇温し、同温度に 10 時間保持した後、室温まで冷却し、円筒炉から取り出した。酸素濃度は、35.0%であった。以後実施例 1 と同様にして、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料を得た。

- 15 得られた活性多環芳香族系炭化水素材料を用いて、実施例 1 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 1 に示す。

#### 比較例 1

- 20 実施例 1 と同様、褐炭の酸素架橋処理を行なった。処理条件は、空气中で室温から 250℃まで 2 時間かけて昇温し、同温度に 2 時間保持した後、室温まで冷却し、円筒炉から取り出した。酸素濃度は、24.3%であった。以後実施例 1 と同様にして、活性多環芳香族系炭化水素材料を得た。

- 25 得られた活性多環芳香族系炭化水素材料を用いて、実施例 1 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 1 に示す。

#### 比較例 2

主原料である褐炭の酸素架橋処理を行わず（酸素濃度 20.1%）に、実施例 1 と

同様な方法にて熱反応処理を行い、活性多環芳香族系炭化水素材料を得た。

得られた活性多環芳香族系炭化水素材料を用いて、実施例 1 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 1 に示す。

5

### 比較例 3

褐炭を使用することなく、水溶性フェノール樹脂 100 重量部 (固形分) に対し、塩化亜鉛 400 重量部を混合する以外は実施例 1 と同様にして熱処理を行なって、活性多環芳香族系炭化水素を得た。その BET 法による比表面積値は、2060 $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

10

得られた活性多環芳香族系炭化水素を用いて、実施例 1 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
酸素濃度 (%)	34.5	33.2	35.0	24.3	20.1	—
褐炭 100 重量部 に対する塩化亜鉛量 (重量部)	400	400	400	400	400	400
H/C 比	0.24	0.23	0.23	0.23	0.24	0.24
BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	2400	2480	2580	1700	1320	2060
単位重量当たりの イオン吸着量 (F/g)	45	46	47	41	32	34

15

表 1 から、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は単位重量当たりのイオン吸着能が大きく、これをキャパシタ電極として用いた場合、高容量化、低コスト化を図ることができる。

20

### 実施例 4

酸素架橋処理した褐炭に加える塩化亜鉛の混合比率を、酸素架橋処理した褐炭



100 重量部に対し塩化亜鉛 100 重量部としたこと以外、前記実施例 1 と同様に処理した。

得られた活性多環芳香族系炭化水素材料の元素分析を行ない、H/C 比を求めた（測定装置：パーキンエルマー社製元素分析装置“PE2400 シリーズⅡ、CHNS/O”）。

- 5      また、窒素を吸着質とし等温線の測定を行ない（測定装置：ユアサアイオニクス社製“NOVA1200”）、得られた等温線から BET 法により比表面積値を求めた。

全細孔容積は、相対圧力  $P/P_0 \approx 1$ （ $P$ ：吸着平衡圧、 $P_0$ ：飽和蒸気圧（77K、 $N_2$ ））付近で吸着した窒素ガスの全量から MP 法により求めた。

メソ孔容積は、BJH 法により計算した。

- 10      上記測定および計算による結果を後記表 2 に示す。

次いで、上記の活性多環芳香族系炭化水素材料を粉砕し、この粉末 100 重量部に対し、カーボンブラック 10 重量部と、バインダーとしてのポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末 8 重量部を混合した後、プレス成形することにより、厚さ 0.5mm の電極を得た。

- 15      上記で得られたシート状電極を 1.5cm×1.5cm にカットし、150℃で 2 時間乾燥した。得られた電極を正極および負極とし、集電体として厚さ 0.2mm のステンレスメッシュを用い、セパレータとして十分に乾燥した電解コンデンサー紙を用い、電解液として、濃度 1.5mol/l のトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート（ $Et_3MeNBF_4$ ）/プロピレンカーボネート（PC）溶液を用いて、ドライボックス中でキャパシタを組み立てた。

- 20      次いで、得られたキャパシタを用いて単位体積当たりのイオン吸着量（比容量）を求めた。比容量は、キャパシタの単位体積当りの電気容量（F/cc）として測定した。すなわち、キャパシタの最大充電電流を 50mA に規制し、2.5V で 1 時間充電した後、1mA の定電流にてキャパシタ電圧が 0V になるまで放電した。放電曲線の傾きから電気容量（F）を求め、正極/負極の全体積と電気容量とから、電極の体積当たりの比容量（F/cc）を求めた。結果を表 2 に併せて示す。
- 25

#### 実施例 5

実施例 4 と同様に、褐炭の酸素架橋処理を行った。処理条件は、褐炭粉末を室

温から 280℃まで 2 時間かけて昇温し、同温度に 5 時間保持した後、室温まで冷却し、円筒炉から取り出した。得られた酸素架橋処理した褐炭の元素分析を行ない、酸素濃度を求めた。酸素濃度は、34.4%であった。

- 5 酸素架橋処理した褐炭に熱反応助剤を加え、混合比率を褐炭 100 重量部に対し、塩化亜鉛 150 重量部とした以外は、実施例 4 と同様にして、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料を得た。

得られた活性多環芳香族系炭化水素材料を用いて、実施例 4 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 2 に示す。

10

#### 比較例 4

実施例 4 と同様、褐炭の酸素架橋処理を行った。処理条件は、室温から 250℃まで 2 時間かけて昇温し、同温度に 7 時間保持した後、室温まで冷却し、円筒炉から取り出した。酸素濃度は、34.6%であった。

- 15 次いで、酸素架橋処理した褐炭に熱反応助剤を加え、混合比率をピッチ 100 重量部に対し、塩化亜鉛 230 重量部とした以外は、実施例 4 と同様にして、活性多環芳香族系炭化水素材料を得た。

得られた活性多環芳香族系炭化水素材料を用いて、実施例 4 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を

20 活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 2 に示す。

#### 比較例 5

酸素架橋処理を行わず褐炭をそのまま使用した。酸素濃度は、20.1%であった。褐炭に熱反応助剤を加え、混合比率をピッチ 100 重量部に対し、塩化亜鉛 100 重量部とした以外は、実施例 4 と同様にして、活性多環芳香族系炭化水素材料を得た。

25

得られた活性多環芳香族系炭化水素材料を用いて、実施例 4 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 2 に示す。

## 比較例 6

石炭（褐炭）を使用することなく、水溶性フェノール樹脂 100 重量部（固形分）に対し、塩化亜鉛 230 重量部を混合する以外は実施例 4 と同様にして熱処理を行なって、活性多環芳香族系炭化水素を得た。その BET 法による比表面積値は、 $1890\text{m}^2/\text{g}$  であった。

得られた活性多環芳香族系炭化水素を用いて、実施例 4 と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表 2 に示す。

表 2

	実施例 4	実施例 5	比較例 4	比較例 5	比較例 6
酸素濃度 (%)	34.6	34.4	34.6	22.1	—
褐炭 100 重量部に対する塩化亜鉛量 (重量部)	100	150	230	100	230
H/C 比	0.23	0.24	0.24	0.23	0.24
BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1470	1990	2580	1320	1890
MP 全細孔容積 ( $\text{ml/g}$ )	0.64	0.90	1.27	0.51	0.55
BJH メソ孔容積 ( $\text{ml/g}$ )	0.04	0.15	0.46	0.11	0.10
比容量 (F/cc)	28	26	24	21	18
単位重量当たりのイオン吸着量 (F/g)	46	47	42	34	31

表 2 から、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は、比容量及び単位重量当たりのイオン吸着量がともに大きく、これをキャパシタ電極として用いた場合、高容量化、低コスト化を図ることができる。

本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は、安価な石炭を原料に用いて、比較的低い温度での熱処理によって製造することができるため、その製造にあたり原料コスト、ランニングコストなどを低減することができる。そのため、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料の工業的価値は非常に大きい。

また、本発明の活性多環芳香族系炭化水素材料は、高い単位重量当たりのイオン吸着能及び／又は高い単位体積当たりのイオン吸着能を有しているため、キャ

バシタ等の電極用材料として好適に用いることができ、また、キャパシタの高容量化、製造コストの低減化を図ることができる。

## 請求の範囲

1. 酸素濃度が25～50%の石炭系原料を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより得られる、下記の特徴を有する活性多環芳香族系炭化水素材料：
  - 5 (a) H/C 比（水素原子と炭素原子の含有比）が0.05～0.5、
  - (b) BET 法による比表面積値が1000～3000m<sup>2</sup>/g。
2. 前記(b) BET 法による比表面積値が1500～3000m<sup>2</sup>/gである請求の範囲第1に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
3. 酸素濃度が25～50%の石炭系原料が、石炭の酸素架橋反応により得られる
- 10 石炭系原料である請求の範囲第1又は2に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
4. 石炭が、褐炭又は亜炭である請求の範囲第3に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
5. 前記石炭系原料を熱反応助剤と共に熱処理することの特徴とする請求の範囲第1～4のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
- 15 6. 熱反応助剤が、塩化亜鉛、燐酸、塩化カルシウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つである請求の範囲第5に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
7. 熱反応助剤の配合量が、石炭系原料の100重量部に対して30～800重量部である請求の範囲第5に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
- 20 8. 酸素濃度が25～50%の石炭系原料を不活性ガス雰囲気下で熱処理することにより得られる、下記の特徴を有する請求の範囲第1に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料：
  - (a) H/C 比（水素原子と炭素原子の含有比）が0.05～0.5、
  - (b) BET 法による比表面積値が1000～2000m<sup>2</sup>/g、
  - 25 (c) BJH 法によるメソ孔容積が0.02～0.2ml/g、
  - (d) MP 法による全細孔容積が0.3～1.0ml/g。
9. 酸素濃度が25～50%の石炭系原料が、石炭の酸素架橋反応により得られる石炭系原料である請求の範囲第8に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
10. 石炭が褐炭又は亜炭である請求の範囲第8又は9に記載の活性多環芳香

族系炭化水素材料。

- 1 1. 前記石炭系原料を熱反応助剤と共に熱処理することを特徴とする請求の  
範囲第 8 ～ 1 0 のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材料
- 1 2. 熱反応助剤が、塩化亜鉛、燐酸、塩化カルシウム、水酸化ナトリウム及  
5 び水酸化カリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 つである請求の範囲第 1  
1 に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
- 1 3. 熱反応助剤の配合量が、石炭系原料の 100 重量部に対して 50 ～ 200 重量  
部である請求の範囲第 1 1 に記載の活性多環芳香族系炭化水素材料。
- 1 4. 下記の工程からなる活性多環芳香族系炭化水素材料の製造方法：
- 10 (i) 石炭を酸素架橋反応に付して酸素濃度が 25 ～ 50 % の石炭系原料を得る工程、  
及び  
(ii) 酸素濃度が 25 ～ 50 % の石炭系原料を、熱反応助剤と共に不活性ガス雰囲気  
下で熱処理する工程。
- 1 5. 請求の範囲第 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材  
15 料を含有する電極。
- 1 6. 請求の範囲第 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材  
料、カーボンブラック、及びバインダーを含有する電極。
- 1 7. 請求の範囲第 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の活性多環芳香族系炭化水素材  
料、カーボンブラック、及びバインダーを混合した後、その混合物を成形するこ  
20 とを特徴とする電極の製法。
- 1 8. 請求の範囲第 1 7 に記載の製法により得られる電極。
- 1 9. 請求の範囲第 1 5 又は 1 6 に記載の電極を含有するキャパシタ。
- 2 0. 請求の範囲第 1 5 又は 1 6 に記載の電極、集電体、セパレータ、及び電  
解液を含有するキャパシタ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03294

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C10B57/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C10B57/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-274044 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), (Family: none)	1-20
X	JP 2001-266640 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 28 September, 2001 (28.09.01), (Family: none)	1-20
A	JP 7-201359 A (Sony Corp.), 04 August, 1995 (04.08.95), (Family: none)	1-20
A	US 5888673 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99), & JP 10-27623 A	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 28 July, 2003 (28.07.03)	Date of mailing of the international search report 19 August, 2003 (19.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03294

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-281066 A (Kanebo, Ltd.), 16 November, 1990 (16.11.90), (Family: none)	1-20
P, X	JP 2002-173689 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 21 June, 2002 (21.06.02), (Family: none)	1-20



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C10B57/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C10B57/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-274044 A (大阪瓦斯株式会社) 2001.10.05 (ファミリーなし)	1~20
X	JP 2001-266640 A (大阪瓦斯株式会社) 2001.09.28 (ファミリーなし)	1~20
A	JP 7-201359 A (ソニー株式会社) 1995.08.04 (ファミリーなし)	1~20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日以前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に據拠を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日以前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	28.07.03	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 星野 希子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3483
		4V 8217

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5888673 A (旭硝子株式会社) 1999. 03. 30 & JP 10-27623 A	1 ~ 2 0
A	JP 2-281066 A (鐘紡株式会社) 1990. 11. 16 (ファミリーなし)	1 ~ 2 0
PX	JP 2002-173689 A (大阪瓦斯株式会社) 2002. 06. 21. (ファミリーなし)	1 ~ 2 0